

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-350660

(43) 公開日 平成4年(1992)12月4日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/42		7124-2H		
C 2 3 C 16/06		7325-4K		
16/14		7325-4K		
16/30		7325-4K		
C 2 3 F 4/00	A	7179-4K		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-223744	(71) 出願人	390020248 日本テキサス・インスツルメンツ株式会社 東京都港区北青山3丁目6番12号 青山富士ビル
(22) 出願日	平成3年(1991)5月28日	(71) 出願人	591045677 関東化学株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
		(72) 発明者	後藤 日出人 茨城県稲敷郡美浦村木原2355
		(72) 発明者	吉原 秀一 茨城県稲敷郡美浦村木原2355
		(74) 代理人	弁理士 南 孝夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置製造用ポジ型フォトレジスト用剥離液および半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンとジメチルスルホキシドと7重量%以上30重量%以下の水溶性有機アミンとからなるポジ型フォトレジスト用剥離液並びに該剥離液により、マスク形成されたポジ型フォトレジストを導電層上より剥離する工程を含む半導体装置の製造方法。

【効果】 このポジ型フォトレジスト用剥離液は、高い剥離性能を有し、高密度集積回路の配線材料として多用されているAl-Si-Cuを腐食しない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンとジメチルスルホキシドおよび含有率が7重量%以上30重量%以下の水溶性有機アミンとを配合せしめてなることを特徴とするポジ型フォトレジスト用剥離液。

【請求項2】 前記水溶性有機アミンがモノエタノールアミンである請求項1記載のポジ型フォトレジスト用剥離液。

【請求項3】 前記水溶性有機アミンが2-(2-アミノエトキシ)エタノールである請求項1記載のポジ型フォトレジスト用剥離液。

【請求項4】 半導体基板上の所定の領域に少なくとも銅を含むアルミニウム基体からなる導電層を形成する工程と、前記導電層上にポジ型フォトレジストを用いてマスク形成を行い、非マスク領域の前記導電層をエッチングする工程と、前記マスク形成されたポジ型フォトレジストを、前記請求項1乃至3のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト用剥離液を用いて前記導電層上から剥離する工程とを含む半導体装置の製造方法。

【請求項5】 請求項4記載の製造方法によって製造された半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は、半導体装置の製造におけるエッチング工程において使用されるポジ型フォトレジスト用剥離液に関し、さらに詳しくは、高い剥離性能を有し、かつ特に、高密度集積回路の配線材料として多用されているAl-Si-Cuを腐食することなく、しかも人体や環境に対し悪影響を及ぼさないポジ型フォトレジスト用剥離液に関するものである。

## 【0002】

【背景技術】 半導体装置の製造におけるエッチング工程において、所要のフォトレジストのマスク形成を行った後、非マスク領域の導電層のエッチングを行い配線パターンを形成せしめ、次いで配線パターン上のフォトレジスト層を含めて不要のレジスト層を剥離液により除去する処理が必要とされる。

【0003】 フォトレジストとしてはネガ型フォトレジストとポジ型フォトレジストとがあるが、近年集積回路の高密度化により高精度の微細パターン形成に有利なポジ型フォトレジストが主に使用されている。このポジ型フォトレジストを剥離するために用いられる剥離液に要求される主な条件としては次の3点を挙げることができる。

【0004】 1) 基板とフォトレジストとの接着性を強固なものとするために行われる高温ポストバークや過激な条件の下で行われるプラズマエッチング等により硬化、変質したフォトレジストを完全に剥離できること。

2) 各種半導体基板および配線材料を腐食しないこと。

3) 取り扱い上安全であること。

【0005】 従来、ポジ型フォトレジスト用の剥離液としては、酸性剥離液またはアルカリ性剥離液が使用されている。酸性剥離液の代表的なものとしてはアルキルベンゼンスルホン酸にフェノール化合物や塩素系溶剤、芳香族炭化水素等を配合した剥離液が市販され、使用されているが、それら従来品は、フォトレジストの剥離性は良好であるものの、アルキルベンゼンスルホン酸については配線材料として高密度集積回路に多用されているAl-Si-Cuを腐食するという問題点を有している。加えて、毒性の強いフェノール化合物や環境汚染の原因となる塩素系溶剤を含有している点も問題とされている。一方、アルカリ性剥離液としては、水溶性有機アミンと各種有機溶剤とからなる剥離液が市販され、使用されているが、これも上記の酸性剥離液の場合と同じようにフォトレジストの剥離性は良好であるものの、アルカリ性成分によりAl-Si-Cuが腐食されるという改善すべき問題点を有している。

## 【0006】

【発明の開示】 本発明者らは上述の如き、従来のポジ型フォトレジストの剥離液が有する問題点を改善すべく、鋭意研究を重ねた結果、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンとジメチルスルホキシドとを用い、それに対し所定の割合の水溶性有機アミンを配合せしめてなる剥離液がポジ型フォトレジストに対する剥離性と配線材料に対する非腐食性との両者を備えた優れた特性を有することを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0007】 すなわち、本発明は、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンとジメチルスルホキシドと含有率が7重量%以上30重量%以下の水溶性有機アミンとを配合せしめてなるポジ型フォトレジスト用剥離液を提供するものである。さらに本発明により、上記の剥離液を用いて、前述のポジ型フォトレジストを剥離する工程を含む半導体装置の製造方法ならびに該製造方法により製造された半導体装置が提供される。本発明に係るポジ型フォトレジスト用剥離液は、水溶性有機アミンのフォトレジストの剥離能を発揮せしめ一方、配線材料を腐食する作用を抑えることにより、高精度で、かつ高密度の回路配線を作製することを可能にした優れたものである。以下に本発明を詳しく説明する。

【0008】 本発明に用いられる前記の水溶性有機アミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-アミノエチルアミン)エタノール、モルホリン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等が挙げられ、これらは単独または2種以上を併用して用いることができる。

【0009】 本発明に係る剥離液において、使用される各成分の好ましい配合割合について云えば、1, 3-ジメ

3

チル-2-イミダゾリジノンについては、5重量%以上88重量%未満、好ましくは10~85重量%の配合割合である。この場合、5重量%未満ではフォトレジストの剥離能力が低下し、88重量%以上ではAl-Si-Cuが腐食されやすくなる。

【0010】また、ジメチルスルホキシドの配合割合は、5重量%以上88重量%未満、好ましくは10~85重量%である。この場合、5重量%未満ではAl-Si-Cuが腐食されやすくなり88重量%以上ではフォトレジストの剥離能力が低下する。

【0011】さらに、前記の水溶性有機アミンの配合割合は、7重量%以上30重量%以下であることが必要であり、好ましくは10~20重量%の割合で配合するのがよい。この場合、7重量%未満の配合割合では剥離の際の剥離性が低下し、剥離に要する時間が長くなるので実用的でない。また30重量%を越えるとAl-Si-Cuが腐食されやすくなる。

【0012】本発明に係る剥離液には所要に応じ、他の成分を配合することができるが、その場合の他の成分の例としては、表面張力を低下させるため、あるいは基板へのレジストの再付着を防止するための界面活性剤を挙げることができる。この界面活性剤の市販品の例としては、ソフタノール（日本触媒化学工業製）、ユニダイン（ダイキン工業製）、サーフロン（旭硝子製）を挙げることができる。また、Al-Si-Cuの腐食をより小さくするための腐食防止剤も例として挙げられる。その場合の市販品の例としてはアテライト（旭電化工業製）、ERI-300（三洋化成工業製）、サンヒピター（三洋化成工業製）を挙げることができる。

【0013】次に、本発明の実施例を比較例とともに掲げ、本発明をさらに詳細に説明する。なお、これら例に記載されている結果における剥離に要した時間および腐食により発生したピット数の光学顕微鏡によるデータを表1に示す。

#### 【0014】実施例1

シリコンウェハー上にTiW（下層）/Al-Si-Cu（上層）の2層膜を形成しポジ型フォトレジストを1.8μmの膜厚となるように塗布した。次に、オーブン中90℃で10分間プレバークした。レジストパターンニング後140℃で30分間ポストバークを行い1, 3

4

シド/モノエタノールアミン=20/50/30（重量%）の剥離液にウェハーを100℃で浸漬した。レジスト剥離後イソプロピルアルコール2槽各10分間ずつリンスを行い20分間水洗後乾燥し、レジスト剥離に要した時間および強制的に10分間剥離液中に浸漬させた時に腐食により発生したピット数を光学顕微鏡を用いて評価した。

#### 【0015】実施例2

実施例1で用いた剥離液の組成を1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン/ジメチルスルホキシド/モノエタノールアミン=20/65/15（重量%）に変えた以外は実施例1に記載の方法に準じて行った。

#### 【0016】実施例3

実施例1で用いた剥離液の組成を1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン/ジメチルスルホキシド/モノエタノールアミン=20/70/10（重量%）に変えた以外は実施例1に記載の方法に準じて行った。

#### 【0017】実施例4

実施例1で用いた剥離液の組成を1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン/ジメチルスルホキシド/2（2-アミノエトキシ）エタノール=20/65/15（重量%）に変えた以外は実施例1に記載の方法に準じて行った。

#### 【0018】比較例1

実施例1で用いた剥離液の組成を1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン/ジメチルスルホキシド/モノエタノールアミン=20/78/2（重量%）に変えた以外は実施例1に記載の方法に準じて行った。

#### 【0019】比較例2

実施例1で用いた剥離液を市販品-1（酸性剥離液）に変えた以外は実施例1に記載の方法に準じて行った。

#### 【0020】比較例3

実施例1で用いた剥離液を市販品-2（アルカリ性剥離液）に変えた以外は実施例1に記載の方法に準じて行った。

#### 【0021】比較例4

実施例1で用いた剥離液を市販品-3（アルカリ性剥離液）に変えた以外は実施例1に記載の方法に準じて行った。

#### 【0022】

【表1】

例	剥離液組成 (重量%)	レジスト剥離に 要した時間	腐食により発生 したピット数
実施例1	DMI/DMSO/MEA=20/50/30	2分	10個/mm <sup>2</sup>
実施例2	DMI/DMSO/MEA=20/65/15	2分	10個/mm <sup>2</sup>
実施例3	DMI/DMSO/MEA=20/70/10	2分	0個/mm <sup>2</sup>
実施例4	DMI/DMSO/2(2-アミノエ トキシ)エタノール= 20/65/15	2分	0個/mm <sup>2</sup>
比較例1	DMI/DMSO/MEA=20/78/2	5分	0個/mm <sup>2</sup>
比較例2	市販品-1(酸性)	2分	100個以上/mm <sup>2</sup>
比較例3	市販品-2(アルカリ性)	2分	100個以上/mm <sup>2</sup>
比較例4	市販品-3(アルカリ性)	10分以上	100個/mm <sup>2</sup>

DMI: 1, 3-ジメチル-2-イミダジリジノン

DMSO: ジメチルスルホキシド

MEA: モノエタノールアミン

【0023】表1より明らかな如く本発明の実施例1～4では、レジスト剥離に要する時間が極めて短く、Al-Si-Cuの腐食もほとんど観察されない。これに対し水溶性有機アミンの含有率を本発明の剥離液におけるそれ以下とした比較例1および市販品を用いた比較例2～4では実施例の2倍以上の剥離時間を必要としており、あるいは、また、比較例2～4の市販品を用いた場合については、実施例の場合に比し、はるかにAl-Si-Cuの腐食が激しいことが認められた。

#### 【0024】実施例5

次に、本発明に係る剥離液を適用した半導体装置の製造例を図1～3を参照して説明する。まず、Si基板1の上に絶縁膜であるCVD酸化膜2を形成せしめる。その上に第1層金属膜であるTiW層3、第2層金属膜であるCVD-W層4、第3層金属膜であるAl-Si-Cu層5を順次形成させる(図1参照)。この膜厚としてはCVD酸化膜2が4500Å、第1層金属膜3が600Å、第2層金属膜4が5000Å、第3層金属膜5が8000Åである。またAl-Si-Cu層5としては、Si含有率、1重量%、Cu含有率、0.5重量%のものが用いられた。

【0025】第3層金属膜であるAl-Si-Cu層5

上にポジ型フォトリソレジスト6を塗布(コーティング)し、露光し、ポジ型フォトリソレジストのマスクを形成せしめる(図2参照)。このポジ型フォトリソレジスト6はノボラック系樹脂を主成分としたものであり、膜厚は1800Åである。またポジ型フォトリソレジストのマスクを形成後140℃で30分間ベークを行った。

【0026】次に、エッチングによってマスクを覆われていない領域(非マスク領域)の導電層を取り除き、その後マスクの作用をしていたポジ型フォトリソレジストをアッシングによりその大部分を除去せしめる(図3参照)。ついで、パターニングされた導電層表面等に残るレジスト残渣7を1, 3-ジメチル-2-イミダジリジノン/ジメチルスルホキシド/モノエタノールアミン=20/70/10(重量%)の剥離液を用いて除去する。これにより、パターニングされた導電層表面のポジ型フォトリソレジストが剥離される(図4参照)。

【0027】以上の結果から、本発明に係るポジ型フォトリソレジスト用の剥離液は、高い剥離性能を有し、かつ、配線材料として多用されているAl-Si-Cuを腐食しない。特に腐食に関しては表1にも示したように、レジスト剥離に要した時間およびその間にAl-Si-Cu表面に腐食により発生したピットの数により、実施例

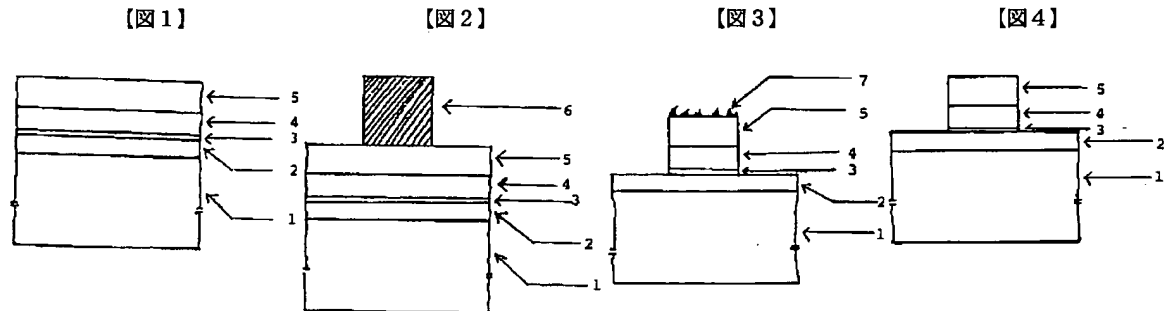
と比較例の対比において本発明の剥離液の優れた点が明確に示されている。また、本発明の剥離液の各成分は、特に取扱い上人体に対し危険性のないものであるので、実用性は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

図1、図2、図3、図4は、本発明に係る半導体装置の製造方法における各工程についてのその製品の模式的断面図を示したものである。

【番号の説明】

- 1 Si基板
- 2 CVD酸化膜
- 3 第1層金属膜
- 4 第2層金属膜
- 5 第3層金属膜
- 6 ポジ型フォトリソ
- 7 レジスト残渣



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H01L 21/306

識別記号

片内整理番号

7342-4M

F I

技術表示箇所

(72)発明者 宮崎 正男

埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内

(72)発明者 森 清人

埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内